

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)5月19日
B 01 J 23/68		Z-8017-4G	
		Z-8017-4G	
C 07 C 23/89		Z-8017-4G	
		A-8827-4H	
// C 07 B 33/03		8827-4H	
	3 0 0		審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 不飽和アルデヒドの水素化触媒およびこの触媒を用いた不飽和アルデヒドの選択水素化方法

⑯ 特 願 昭62-286760

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑱ 発 明 者	上 野 晃 史	愛知県豊橋市東幸町字東明165番地の34
⑱ 発 明 者	金 井 勇 樹	愛知県豊橋市天伯町字竜ヶ丘15番地
⑱ 発 明 者	藤 田 勝 民	神奈川県横浜市港北区下田町5丁目8番543号
⑱ 発 明 者	西 川 瑛 一 郎	埼玉県入間郡三芳町大字北永井862番地37
⑱ 発 明 者	今 井 千 裕	神奈川県横浜市緑区美しが丘4丁目49番地の5
⑲ 出 願 人	東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 鈴木 俊一郎	

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和アルデヒドの水素化触媒および
この触媒を用いた不飽和アルデヒドの
選択水素化方法

2. 特許請求の範囲

- 1) (A)金属成分と(B)担体基質とからなり、前記
(A)金属成分として、(i)銀または銅のうち
少なくとも1種および(ii)カドミウムを
含有し、銀および／または銅のカドミウムに
対する原子比が3～10の範囲で、かつ該金
属成分担持量が全触媒重量の1～40重量%
であり、前記(B)担体基質が(i)酸化亜鉛
および(ii)シリカまたはアルミナのうち少
なくとも1種からなり、亜鉛のケイ素および
／またはアルミニウムに対する原子比が1以
上で、かつ該担体基質が全触媒重量の60～
99重量%であることを特徴とする不飽和ア
ルデヒドの水素化触媒。

- 2) (A)金属成分と(B)担体基質とからなり、前記

(A)金属成分として(i)銀または銅のうち
少なくとも1種および(ii)カドミウムを
含有し、銀および／または銅のカドミウムに
対する原子比が3～10の範囲で、かつ該金属
成分担持量が全触媒重量の1～40重量%で
あり、前記(B)担体基質が(i)酸化亜鉛お
よび(ii)シリカまたはアルミナのうち少な
くとも1種からなり、亜鉛のケイ素および／
またはアルミニウムに対する原子比が1以上
で、かつ該担体基質が全触媒重量の60～
99重量%である触媒と、不飽和アルデヒド
とを、該不飽和アルデヒド1モルに対して
2～1,000モルの水素の存在下に100～
250℃の温度において接触させることを特
徴とする不飽和アルデヒドの選択水素化方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、不飽和アルデヒドの水素化触媒およ
び不飽和アルデヒドの水素化方法に関し、さらに

詳しくは、 α 、 β -不飽和アルデヒドの不飽和結合を残したまま、選択的にアルデヒド基のみを水素化して対応する不飽和アルコールを製造する触媒および不飽和アルデヒドの水素化方法に関する。
発明の技術的背景ならびにその問題点

アクロレインなどの α 、 β -不飽和アルデヒドの選択水素化によってアリルアルコールを製造することができ、このアリルアルコールはエピクロルヒドリンまたは1,4-ブタンジオールを製造する際に用いられる。

ところがアクロレインなどの α 、 β -不飽和アルデヒドの不飽和結合を残したまま、アルデヒド基のみを選択的に水素化し、対応する不飽和アルコールを高収率で製造することは、一般に困難であることが多い。従来、 α 、 β -不飽和アルデヒドの選択水素化の触媒金属成分としての銀は、他の水素化触媒金属成分であるニッケル、パラジウムなどに比べ、アルデヒド基の選択水素化において良好な選択性を示すことが知られている。

しかしながら触媒金属成分として銀のみを用い

ると、不飽和アルデヒドの水素化生成物中の不飽和アルコールの生成率すなわち選択率はたかだか40%程度であり、実用化することはできない。

したがって、 α 、 β -不飽和アルデヒドを高転化率かつ高選択率で対応する不飽和アルコールに選択水素化する触媒および α 、 β -不飽和アルデヒドの選択水素化方法の出現が強く望まれている。

ところで従来、不飽和アルデヒドの選択水素化触媒およびこの触媒を用いた不飽和アルデヒドの選択水素化方法として、以下のようなものが開示されている。

(イ) カドミウムを3～30重量%、銅および／または銀を97～70重量%含有する触媒を用いて、オレフィン性カルボニル化合物1モルに対して少なくとも7モル以上の水素の存在下に、210～280℃の温度、300～750psigの圧力で水素化し、 α 、 β -不飽和アルコールを製造する方法(米国特許第2,763,696号明細書)。

(ロ) 銀のカドミウムに対する原子比が約0.1～3である銀-カドミウム合金を担体基質に担持

した触媒で非合金金属結晶子線の全くないX線回折線を示す触媒または銀のカドミウムに対する原子比が約0.1～3であり、かつ亜鉛含量が全合金重量基準で約0.001～30重量%である銀-カドミウム-亜鉛合金を担体基質に担持した触媒で非合金金属結晶子線の全くないX線回折線を示す触媒を用いて、水素の存在下に、0～300℃の温度、15～15,000psigの圧力下において、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物を対応するアリルアルコール誘導体に変化させる方法(特開昭53-18506号公報)。

(ハ) シリカゾルを使用して共ゲル化法により調製したシリカ担持銀-亜鉛-カドミウム触媒を用いて、水素存在下にアクロレインをアリルアルコールに水素化する方法(茨城大学工学部研究集報第27巻第171-178頁、1979年)。

しかしながら、本発明者らは上記に開示された方法で不飽和アルデヒドの選択的水素化を再試したところ、いずれも不飽和アルコールへの選択率は50%以下であり、したがって収率も低く工業

化レベルからかけ離れた結果であることを見出した。

本発明者らは、不飽和アルデヒドの選択水素化反応を種々検討する中で、(A) 金属成分として(ⅰ) 銀または銅のうち少なくとも1種および(ⅱ) カドミウムを含有し、銀および／または銅のカドミウムに対する原子比が3～10の範囲で、かつ該金属成分量が全触媒重量の1～40重量%であり、(B) 担体基質が(ⅰ) 酸化亜鉛および(ⅱ) シリカまたはアルミナのうち少なくとも1種からなり、亜鉛のケイ素および／またはアルミニウムに対する原子比が1以上で、かつ該担体基質が全触媒重量の60～99重量%である触媒を用いて、不飽和アルデヒドを該不飽和アルデヒド1モルに対して2～1,000モルの水素存在下に温度100～250℃において接触させることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドを高転化率かつ高選択率で対応する不飽和アルコールに選択水素化しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、 α 、 β -不飽和アルデヒドを選択的に水素化し、対応する不飽和アルコールを製造するのに際し、従来技術に伴う低選択率および低収率であるという問題点を解決し、工業化レベルで使用しうる程度の高選択率かつ高収率を与える選択水素化触媒およびこの触媒を用いた α 、 β -不飽和アルデヒドの選択水素化方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る不飽和アルデヒドの水素化触媒は、(A) 金属成分と(B) 担体基質とからなり、前記(A) 金属成分として、(i) 銀または銅のうち少なくとも1種および(ii) カドミウムを含有し、銀および／または銅のカドミウムに対する原子比が3～10の範囲で、かつ該金属成分担持量が全触媒重量の1～40重量%であり、前記(B) 担体基質が(i) 酸化亜鉛および(ii) シリカまたはアルミナのうち少なくとも1種からなり、亜鉛のケイ素および／またはアルミニウムに対する原子比が1以上で、かつ該担体基質が全触媒重量の

銀および／または銅のカドミウムに対する原子比は3～10の範囲であるが、このうちとくに3、5～9であることが好ましい。(i) 銀および／または銅の(ii) カドミウムに対する原子比が3未満であると、不飽和アルデヒドの水素化生成物への転化率が著しく低下するので好ましくない。また(i) 銀および／または銅の(ii) カドミウムに対する原子比が10を超えると不飽和アルコールの選択生成率が低下するので好ましくない。

また上記のような(A) 金属成分の担持量は、全触媒重量の1～40重量%であり、このうちとくに5～20重量%であることが好ましい。金属成分担持量が全触媒重量の1重量%未満であると、触媒重量当りの転化率が著しく低下し、したがって大きな反応器容積を必要とするため好ましくなく、一方40重量%を超えると、担持銀または銅当りの転化率が低下するので好ましくない。

また本発明で用いられる触媒の(B) 担体基質は、(i) 酸化亜鉛および(ii) シリカまたはアルミ

60～99重量%であることを特徴としている。

また本発明に係る不飽和アルデヒドの水素化反応は、上記のような触媒と不飽和アルデヒドとを、該不飽和アルデヒド1モルに対して2～1,000モルの水素存在下に100～250℃の温度において接触させることを特徴としている。

本発明では、上記のような触媒を用いて不飽和アルデヒドを選択水素化しているため、対応する不飽和アルコールを高選択率かつ高収率で得ることができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係る不飽和アルデヒドの水素化触媒およびこの触媒を用いた不飽和アルデヒドの選択水素化方法について具体的に説明する。

水素化触媒

本発明で用いられる水素化触媒は、(A) 金属成分と(B) 担体基質とからなっている。

このような触媒の(A) 金属成分は、(i) 銀または銅のうち少なくとも1種および(ii) カドミウムを含有する。

ナの少なくとも1種からなる。

亜鉛のケイ素および／またはアルミニウムに対する原子比は1以上であればよいが、このうちとくに2以上であることが好ましい。亜鉛のケイ素および／またはアルミニウムに対する原子比が1未満であると、不飽和アルデヒドの水素化生成物への転化率が急激に低下するので好ましくない。

このような酸化亜鉛を担体基質として多量に含む触媒が、不飽和アルデヒドの選択水素化反応に対して高転化率かつ高選択率を示す理由は必ずしも明確ではないが、酸化亜鉛が、触媒のマクロポアの増大に寄与し、そして金属成分の分散性を向上させるといった物理的効果と、銀および／または銅およびカドミウムの活性点を修飾するといった化学的効果の相乗作用によるものと考えられる。

このような触媒は、たとえば、硝酸銀および／または硝酸銅、硝酸カドミウムおよび硝酸亜鉛をメタノールおよび水の混合溶媒に溶解し、この溶液にさらにテトラアルコキシシランおよび／またはアルミニウムアルコキサイドを加えた後、加熱

攪拌し、テトラアルコキシシランおよび／またはアルミニウムアルコキサイドを加水分解せしめ、生成した固形物を乾燥後、空気中で焼成し、さらに必要に応じて水素還元などにより活性化して調製される。

不飽和アルデヒド

本発明では、上記のような水素化触媒を用いて、不飽和アルデヒドが選択水素化されるが、本発明で用いられる不飽和アルデヒドとしては、アクロレイン、メタアクロレイン、クロトンアルデヒド、ティグリンアルデヒド、 α -エチルアクロレイン、シンナムアルデヒド、2-ヘキセナールなどが挙げられるが、このうちとくに、アクロレイン、クロトンアルデヒドが好ましい。

水素量

本発明では、上記のような触媒を用いて不飽和アルデヒドを選択水素化するに際して、反応系に水素を供給するが、水素は不飽和アルデヒド1モルに対して2～1,000モルの量で存在していればよく、さらに好ましくは5～200モルの量で存

在していればよい。

非効率的であるため好ましくなく、一方250℃を超えると、不飽和結合の水素化、分解および炭素析出などの副反応を引き起しやすいため好ましくない。

反応圧力は気相反応の場合、常圧～30kg/cm²G、液相反応の場合、10～100kg/cm²G程度で行えばよい。

不飽和アルデヒドと触媒との接触時間は、気相反応の場合には、全ガス基準のガス空間速度(G.H.S.V.)で1,000～200,000時間⁻¹、好ましくは2,000～50,000時間⁻¹であり、また液相反応の場合には、全液基準での液空間速度(L.H.S.V.)で0.1～50時間⁻¹、好ましくは0.5～10時間⁻¹である。

発明の効果

本発明に係る選択水素化触媒を用いて不飽和アルデヒドを水素化すると、従来法より温和な条件下で、不飽和アルデヒドの選択水素化を行なうことができ、高転化率かつ高選択率にて対応する不飽和アルコールを得ることができる。

在していればよい。

不飽和アルデヒドに対する水素のモル比が2モル／モル未満であると、炭素析出による触媒の活性劣化を引き起しやすいため好ましくない。一方不飽和アルデヒドに対する水素のモル比が1,000モル／モルを超えると、多量の水素を循環使用せねばならず経済的に不利となるので好ましくない。

接触条件

上記のような不飽和アルデヒドと触媒の接触は、気相で行なってもよく、また液相で行なってもよい。この際の接触方式は、従来から知られている方法の中から適宜選択できる。たとえば、不飽和アルデヒドと触媒とを、固定床方式で接触させる方法、移動床方式で接触させる方法、流動床方式で接触させる方法などを採用することができる。また場合によっては、不飽和アルデヒドと触媒を回分式で接触させることもできる。

本発明における反応温度は100～250℃であるが、好ましくは120～200℃である。反応温度が100℃未満であると、反応速度が遅く

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の％はとくに断わりがない限り重量基準である。

実施例1

硝酸銀2g、硝酸カドミウム0.917gおよび硝酸亜鉛34.7gをメタノール30mlおよび水13mlの混合溶媒に溶解し、この溶液にさらにテトラメトキシシラン4.4gを加え、均一溶液とした。(本溶液中の水／テトラメトキシシランのモル比は25である。)この溶液を90℃にて30分間加熱攪拌し、テトラメトキシシランの加水分解を行った後、ロータリーエバポレーターにて加熱乾固した。得られた固体を空気中にて、350℃で5時間焼成後、水素ガスにて、300℃、常圧、G.H.S.V. 1,200時間⁻¹の条件下で5時間水素還元を行い触媒を得た。該触媒の組成は銀10%、カドミウム2.5%／酸化亜鉛73.9%、シリカ13.6%であった。

このようにして調製された触媒2.5mlを固定

床反応器（ $12\text{ mm } \phi \times 300\text{ mm}$ ）に充填した後、アクロレインを、水素／アクロレインのモル比が100モル／モルであり、反応温度が 200°C であり、圧力が $15\text{ Kg/cm}^2\text{ G}$ であり、G.H.S.V.が $19,800\text{ 時間}^{-1}$ であるような条件下で通気し、アクロレインのアリルアルコールへの選択水素化反応を行った。生成物組成はガスクロマトグラフにて分析した。

この際の触媒組成、反応条件、および反応開始4～5時間後の不飽和アルデヒドの転化率、生成物の選択率および不飽和アルコールの収率を表1に示す。

実施例2～3

触媒の担体基質の亜鉛／ケイ素原子比を変えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

比較例1～2

触媒の担体基質の亜鉛／ケイ素原子比を変えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびア

クロレインの選択水素化反応を行った。結果を表1に示す。

結果を表1に示す。

結果を表1に示す。

比較例6

水素／アクロレインモル比を1モル／モルとし、G.H.S.V.を $1,960\text{ 時間}^{-1}$ とした以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行ったところ、アクロレインの転化率は35%、アリルアルコールの選択生成率は41%であり、高沸点化合物などの水素化物以外の生成物も認められた。

比較例7

反応温度を 80°C 、G.H.S.V.を $10,000\text{ 時間}^{-1}$ とした以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

クロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

比較例3

触媒の担体基質をシリカのみとした以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

実施例4～5

触媒の金属成分の銀／カドミウム原子比を変えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

比較例4～5

触媒の金属成分の銀／カドミウム原子比を変えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

実施例6

実施例1の硝酸銀変えて硝酸銅（Ⅱ）およびテトラメトキシシランに変えアルミニウムトリイソ

結果を表1に示す。

比較例8

反応温度を 300°C とした以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示すが生成物にはプロピレンなどの水素化物以外の生成物が約10%認められた。

比較例9

担体としてカーボジルシリカに変えて日本アエロジル製シリカを用いた以外は、特開昭53-18503号公報実施例XIVと同様にしてシリカ担持触媒を調製した。該触媒の組成は銀28.5%、カドミウム15.0%、亜鉛0.02%、シリカ56.5%であった。該触媒を用いて実施例1と同様にしてアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

比較例10

担体としてセライトに変えて小宗化学製珪藻土を用いた以外は米国特許2,763,696号EXAMPLE 1

No.1触媒と同様にして珪藻土担持触媒を調製した。該触媒の組成は銅46.0%、カドミウム15.5%/珪藻土38.5%であった。該触媒を用いて実施例1と同様にしてアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

実施例7

硝酸銀に交えて硝酸銀と硝酸銅(Ⅱ)の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。該触媒の組成は銀8.0%、銅2.0%、カドミウム3.0%/酸化亜鉛73.5%、シリカ13.5%であった。該触媒を用いて実施例1と同様にしてアクロレインの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

実施例8

アクロレインに交えてクロトンアルデヒドを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒調製およびクロトンアルデヒドの選択水素化反応を行った。

結果を表1に示す。

実施例9

実施例1と同様にして調製した触媒を用いて、アクロレインの10% n-ヘキサン溶液を、150℃、80Kg/cm²G、H₂/アクロレインモル比10モル/モル、L.H.S.V. 1時間⁻¹の条件下で液相反応にて選択水素化した。

結果を表1に示す。

表 1

	触 媒 組 成			反 応 条 件				アクロレイン 転化率 (モル%)
	組 成 (重量%)	Ag/Cd (原子比)	Zn/Si (原子比)	H ₂ /アクロレイン (モル比)	反応温度 (℃)	反応圧力 (Kg/cm ² G)	G.H.S.V. (V/V・時間)	
実施例1	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(73.9)- SiO ₂ (13.6)	4.2	4	100	200	15	19,800	90
実施例2	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(63.9)- SiO ₂ (23.6)	4.2	2	100	200	15	19,800	90
実施例3	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(50.3)- SiO ₂ (37.2)	4.2	1	100	200	15	19,800	81
比較例1	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(35.3)- SiO ₂ (52.2)	4.2	0.5	100	200	15	19,800	35
比較例2	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(22.1)- SiO ₂ (65.4)	4.2	0.25	100	200	15	19,800	20
比較例3	Ag(10)-Cd(2.5)/ SiO ₂ (87.5)	4.2	0	100	200	15	19,800	3.9
実施例4	Ag(10)-Cd(3.3)/ ZnO(73.2)- SiO ₂ (13.5)	3.2	4	100	200	15	19,800	58
実施例5	Ag(10)-Cd(1.1)/ ZnO(75.0)- SiO ₂ (13.9)	9.5	4	100	200	15	19,800	65
比較例4	Ag(10)/ ZnO(76.0)- SiO ₂ (14.0)	∞	4	100	200	15	19,800	4.9
比較例5	Ag(9.3)-Cd(0.7)/ ZnO(76.0)- SiO ₂ (14.0)	14	4	100	200	15	19,800	40

表 1 (続 き)

	生成物選択率(モル%)			アリル アルコール収率 (モル%)
	プロピオン アルデヒド	n-プロパノール	アリル アルコール	
実施例1	26	14	60	54
実施例2	30	10	60	54
実施例3	33	10	57	46
比較例1	47	8	45	16
比較例2	38	9	53	11
比較例3	63	0	37	1.4
実施例4	32	9	59	34
実施例5	44	6	50	33
比較例4	91	0	9	0.4
比較例5	55	5	40	16

表 1 (続 き)

	触 媒 組 成			反 応 条 件				アクロレイン 転化率 (モル%)
	組 成 (重量%)	Ag/Cd (原子比) Cu/Cd	Zn/Si (原子比) Zn/Al	H ₂ /アクロレイン (モル比)	反応温度 (℃)	反応圧力 (kg/cm ² G)	G. H. S. V. (V/V・時間)	
実施例6	Cu(10)-Cd(4.4)/ ZnO(74.0)-Al ₂ O ₃ (11.6)	4	4	100	180	15	19,800	92
比較例7	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(73.9)-SiO ₂ (13.6)	4.2	4	100	80	15	10,000	3
比較例8	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(73.9)-SiO ₂ (13.6)	4.2	4	100	300	15	19,800	100
比較例9	Ag(28.5)-Cd(15.5) -Zn(0.02)/SiO ₂ (56.5)	1.9	—	100	200	15	19,800	37
比較例10	Cu(46.0)-Cd(15.5) /珪藻土(38.5)	Cu/Cd 5.2	—	100	200	15	19,800	95
実施例7	Ag(8.0)-Cu(2.0)-Cd(3.0)/ ZnO(73.5)-SiO ₂ (13.5)	(Ag+Cu)/Cd 4	4	100	200	15	19,800	93
実施例8	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(73.9)-SiO ₂ (13.6)	4.2	4	H ₂ /クロトン アルデヒド 100	200	15	19,800	クロトンアル デヒド転化率 85
実施例9	Ag(10)-Cd(2.5)/ ZnO(73.9)-SiO ₂ (13.6)	4.2	4	10	150	80	L. H. S. V. 1	62

表 1 (続 き)

	生 成 物 選 択 率 (モル%)			アリル アルコール収率 (モル%)
	プロピオン アルデヒド	n-プロパノール	アリル アルコール	
実施例6	42	8	50	46
比較例7	—	—	—	~0
比較例8	35	24	30	30
比較例9	63	2	35	13
比較例10	54	21	25	24
実施例7	33	11	56	52
実施例8	アチル アルデヒド 18	n-ブタノール 6	クロチル アルコール 76	クロチル アルコール収率 65
実施例9	36	3	61	38

表1により、本発明に係る不飽和アルデヒドの水素化触媒および水素化方法によれば、不飽和アルデヒドを高転化率かつ高選択率にて対応する不飽和アルコールに転化できることがわかる。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎